

IMPROVED METHOD OF EPOXIDATION CATALYZED BY TITANIUM SILICALITE**Publication number:** JP8225556 (A)**Publication date:** 1996-09-03**Inventor(s):** GAI ERU KUROTUKO; JIYON JII ZAJIYASETSUKU**Applicant(s):** ARCO CHEM TECH**Classification:**

- international: B01J29/035; B01J29/06; C07B61/00; C07D301/12;
C07D303/04; B01J29/00; C07B61/00; C07D301/00;
C07D303/00; (IPC1-7): C07B61/00; C07D301/12; B01J29/035;
B01J29/06; C07D303/04

- European: C07D301/12

Application number: JP19950315850 19951110**Priority number(s):** US19940340700 19941116; US19950396319 19950228**Also published as:**

 EP0712852 (A1)
 EP0712852 (B1)
 RU2154641 (C2)
 ES2154321 (T3)
 DE69520025 (T2)

more >>

Abstract not available for JP 8225556 (A)

Abstract of corresponding document: EP 0712852 (A1)

The selectivity of an olefin epoxidation process catalyzed by titanium silicalite is improved by performing the epoxidation in the presence of minor amounts of nonbasic salts such as lithium chloride, sodium nitrate, potassium sulfate, and ammonium dihydrogen phosphate. For example, when hydrogen peroxide is reacted with propylene to form propylene oxide, non-selective ring-opening reactions of the propylene oxide are suppressed when low concentrations of a nonbasic salt are added to the hydrogen peroxide feed.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

特開平8-225556

(43) 公開日 平成8年(1996)9月3日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 301/12			C 0 7 D 301/12	
B 0 1 J 29/035			B 0 1 J 29/035	X
29/06			29/06	X
C 0 7 D 303/04			C 0 7 D 303/04	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0		C 0 7 B 61/00	3 0 0
審査請求 未請求 請求項の数21 FD (全 8 頁)				

(21) 出願番号	特願平7-315850	(71) 出願人	592037848
(22) 出願日	平成7年(1996)11月10日		アルコ ケミカル テクノロジー エルビ ー アメリカ合衆国 デラウエア 19807 グ リーンビル シュート 238 ケネット バイク 4001 グリーンビル クロッシン グ 2
(31) 優先権主張番号	0 8 / 3 4 0 7 0 0	(72) 発明者	ガイ エル クロッコ
(32) 優先日	1994年11月16日		アメリカ合衆国 デラウエア 19809 ウ イルミントン リッジ ロード 1514
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	ジョン ジー ザジャセック
(31) 優先権主張番号	0 8 / 3 9 6 3 1 9		アメリカ合衆国 ペンシルベニア 19333
(32) 優先日	1995年2月28日		デボンクロブリー ロード 689
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	弁理士 秋沢 政光 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 チタンシリカライトにより触媒される改良エポキシ化法

(57) 【要約】

【課題】 オレフィンのエポキシ化反応においてエポキシドに対する選択率を高めることができる方法を提供する。

【解決手段】 チタンシリカライト触媒を用いるオレフィンエポキシ化法の選択率は、塩化リチウム、硝酸ナトリウム、硫酸カリウム、リン酸二水素アンモニウムなどの非塩基性塩を少量存在させてエポキシ化を行うことにより改善される。例えば、過酸化水素をプロピレンと反応させてプロピレンオキシドを形成する場合、プロピレンオキシドの非選択的開環反応が、低濃度の非塩基性塩を過酸化水素供給原料に加えるときに抑制される。

【効果】 過酸化水素の転化率に有害な影響を及ぼすことなく、エポキシドに対する選択率を有意に向上させることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応ゾーンにおいてオレフィンと過酸化水素をチタンシリカライト触媒およびエボキシドに対する選択率を増大させるのに有効な量の非塩基性塩の存在下で反応させることを含んでなる、オレフィンのエボキシ化法。

【請求項2】 非塩基性塩がハロゲン化アンモニウム、ハロゲン化アルカリ金属およびハロゲン化アルカリ土類金属、硝酸アンモニウム、硝酸アルカリ金属および硝酸アルカリ土類金属、硫酸アンモニウム、硫酸アルカリ金属および硫酸アルカリ土類金属、 $C_1 - C_{10}$ カルボン酸のアンモニウム、リチウム、バリウム、カルシウムおよびマグネシウム塩、およびリン含有オキシ酸のアンモニウム、アルカリ金属およびアルカリ土類金属塩より成る群から選ばれる、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記の反応を0～100℃の温度で行う、請求項1に記載の方法。

【請求項4】 前記の反応を液相中で行う、請求項1に記載の方法。

【請求項5】 液相が水、 $C_1 - C_{10}$ アルコール、 $C_3 - C_{10}$ ケトンおよびこれらの混合物より成る群から選ばれる溶媒を含むものである、請求項4に記載の方法。

【請求項6】 チタンシリカライト触媒がMFI、MEIまたはゼオライトβトポロジーを有する、請求項1に記載の方法。

【請求項7】 オレフィンが $C_2 - C_{10}$ 脂肪族オレフィンである、請求項1に記載の方法。

【請求項8】 チタンシリカライト触媒が化学式 $xTiO_2 \cdot (1-x)SiO_2$ （式中、 x は0.01～0.125である）に相当する組成を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項9】 前記の反応を連続的に行う、請求項1に記載の方法。

【請求項10】 チタンシリカライト触媒を固定床の形で反応ゾーンに配置する、請求項1に記載の方法。

【請求項11】 チタンシリカライト触媒をスラリーの形で反応ゾーンに配置する、請求項1に記載の方法。

【請求項12】 非塩基性塩が液体媒体中に0.0001～0.02Mの濃度で存在する、請求項1に記載の方法。

【請求項13】 反応ゾーン内の液相において $C_2 - C_{10}$ 脂肪族オレフィンと過酸化水素を、溶媒、チタンシリカライト触媒および NH_4^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} および Ca^{2+} より成る群から選ばれるカチオンと Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、ホスフェートおよびアセテートより成る群から選ばれるアニオンを含む非塩基性塩（ただし、アニオンがアセテートであるとき、カチオンは Na^+ および K^+ 以外のカチオンである）の存在下に、該非塩基性塩を該液相中に0.0001～0.02Mの濃度で存在させて反応させることを含んでなる、 $C_2 - C_{10}$ 脂肪族

オレフィンのエボキシ化法。

【請求項14】 非塩基性塩が塩化リチウム、硫酸ナトリウム、硝酸リチウム、酢酸マグネシウム、酢酸アンモニウム、リン酸二水素アンモニウムおよびリン酸二水素ナトリウムより成る群から選ばれる、請求項13に記載の方法。

【請求項15】 $C_2 - C_{10}$ 脂肪族オレフィンがプロピレンである、請求項13に記載の方法。

【請求項16】 チタンシリカライト触媒が反応ゾーン内に固定床の形で配置される、請求項13に記載の方法。

【請求項17】 $C_2 - C_{10}$ 脂肪族オレフィン、過酸化水素、溶媒および非塩基性塩を反応ゾーンに導入し、そして $C_2 - C_{10}$ 脂肪族オレフィンに対応するエボキシドを含む生成物流を反応ゾーンから抜き取る、請求項16に記載の方法。

【請求項18】 チタンシリカライト触媒を反応ゾーンに導入する前に、非塩基性塩とチタンシリカライト触媒を混合する、請求項13に記載の方法。

【請求項19】 溶媒が水、 $C_1 - C_{10}$ アルコール、 $C_3 - C_{10}$ ケトンおよびこれらの混合物より成る群から選ばれる、請求項13に記載の方法。

【請求項20】 温度が40～80℃である、請求項13に記載の方法。

【請求項21】 チタンシリカライトがMFIトポロジーおよび化学式 $xTiO_2 \cdot (1-x)SiO_2$ （式中、 x は0.01～0.125である）に相当する組成を有する、請求項13に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オレフィンエボキシ化反応の効率を高めることができる方法に関するものである。特に、本発明は、出発原料オレフィンに対応するエボキシドの生成を選択的に触媒させるために、過酸化水素と低濃度の非塩基性塩の存在下でチタンシリカライトを使用するエボキシ化法に関する。

【0002】

【従来の技術】過酸化水素によるオレフィン性化合物のエボキシ化は、ある種のチタン原子含有合成ゼオライトによって効率的に触媒され得ることが公知である（例えば、米国特許第4,833,260号を参照のこと）。目的エボキシドに対する選択率は一般的に高いものの、米国特許第4,824,976号は、水やアルコールのようなプロトン性媒体中でエボキシ化を行うときに起こる非選択的開環反応が、反応前または反応中に適当な酸中和剤を用いて触媒を処理することにより抑制し得ると記述している。中和剤は副生成物の形成を促進する傾向がある触媒表面上の酸基を中和すると言われていた。この特許によれば、中和は $NaOH$ 、 KOH のような強塩基、および NH_4OH 、 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 、

Na_2HPO_4 、類似したカリウムおよびリチウム塩 (K_2CO_3 、 Li_2CO_3 、 KHCO_3 、 LiHCO_3 および K_2HPO_4 を含む)、1~10個の炭素原子を有するカルボン酸のアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属塩、1~10個の炭素原子を有するアルコールのアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属アルコールのような弱塩基の中から選ばれた水溶性の塩基性物質を用いて達成することができる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、予期せざることに、低濃度の非塩基性塩の存在下でチタンシリカライト触媒によるエポキシ化を行うことにより、過酸化水素の転化率に有害な影響を及ぼすことなく、エポキシドに対する選択率を有意に向上させることができることを見いだした。このことは、エポキシド選択率を高めるためにチタンシリカライトを塩基性物質で処理するかシリル化する必要があるという、米国特許第4,824,976号によって示されるような当分野で確信されている技術を考慮すると、驚くべきことである。さらに、以前には、エポキシ化の間に比較的高濃度の非塩基性塩（例えば、塩化リチウムや硝酸ナトリウム）を存在させると、ある種のオレフィンのエポキシ化率が低下し、その上エポキシドに対する選択率が影響を受けることが報告されている[Clerici et al., *J. Catalysis* 140, 71-83 (1993) を参照のこと]。かくして、チタンシリカライト触媒を用いて得られるエポキシドの収量を実際に増加させるために、このような塩を低濃度で使うことができるという知見は予測し得ないことであろう。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、反応ゾーンにおいてオレフィンと過酸化水素を、チタンシリカライト触媒およびエポキシドに対する選択率を増大させるのに有効な量の非塩基性塩の存在下で、反応させることを含むようなオレフィンのエポキシ化法を提供する。

【0005】本発明において酸化剤として用いられる過酸化水素 (H_2O_2) は、どのような適当な供給源から得られるものであってもよく、例えば空気または他の分子酸素源を用いる第二級アルコールの自動酸化から得ることができる。適当な第二級アルコールとしては、イソプロパノール、シクロヘキサノールなどの脂肪族アルコールと、 α -メチルベンジルアルコール、アントラヒドロキノン（アルキル置換アントラヒドロキノンを含む）などの芳香族アルコールの両方が含まれる。この方法によって生成された粗反応生成物は本発明のエポキシ化法で直接使用することができるが、所望であれば、使用前に精製、分別、濃縮、イオン交換または他の処理を行ってもよい。例えば、自動酸化の共生成分として形成されたケテンは、その全部または一部を蒸留する（ケテンが比較的高揮発性である場合）か、または水で抽出する（ケ

テンが実質的に水と不混和性であるか水に可溶でない場合）ことにより過酸化水素から分離することができる。また、過酸化水素は、例えば第二級アルコールの自動酸化とオレフィンのエポキシ化を同時に行うのに有効な条件下で反応ゾーン内で酸素、第二級アルコール、オレフィン、チタンシリカライトおよび非塩基性塩と一緒にすることにより、その場で生成させることも可能である。一般的に言えば、反応ゾーン内の液相中で約1~20重量%の初期過酸化水素濃度を使用することが望ましいであろう。

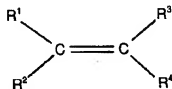
【0006】本発明の方法によりエポキシ化されるエチレン性不飽和基質は、好ましくは、2~10個の炭素原子および少なくとも1つのエチレン性不飽和官能基（すなわち、炭素-炭素二重結合）を有する有機化合物であり、環状、分枝鎖状または直鎖状の脂肪族オレフィンでありうる。オレフィンには2以上の炭素-炭素二重結合が存在してもよく、こうしてジエン、トリエン、その他のポリ不飽和基質も使用することができる。

【0007】本発明の方法において使用するのに適した代表的なオレフィンとして、エチレン、プロピレン、ブテン類、プタジエン、ペンテン類、イソペン、1-ヘキセン、3-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、ジイソブチレン、1-ノネン、プロピレンの三量体および四量体、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロオクタジエン、ジシクロペンタジエン、メチレンシクロプロパン、メチレンシクロペンタン、メチレンシクロヘキサン、ビニルシクロヘキサンおよびビニルシクロヘキサンが挙げられる。オレフィンの混合物をエポキシ化することもでき、得られたエポキシド混合物は混合形態で使用しても、個々の成分エポキシドに分離してもよい。

【0008】本発明の方法は、一般構造式 化1

【0009】

【化1】



【0010】【式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は同一であるかまたは異なり、水素および $\text{C}_1 - \text{C}_8$ アルキル（オレフィンの総炭素原子数が10を越えないように選ばれる）より成る群から選ばれる）を有する $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ オレフィンのエポキシ化に特に有用である。

【0011】また、本発明の方法は脂肪族ヒドロカルビル成分以外の官能基を含むオレフィンをエポキシ化するにも適している。例えば、炭素-炭素二重結合は $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{CN}$ または $-\text{OR}$ （ここで R はアルキル、シクロアルキル、アリールまたはアルアルキル

置換基である)のような基で置換されていてもよい。上記の構造式の基 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はアリール、アルキル、ハロゲン、ニトロ、スルホン酸、シアノ、カルボニル(例:ケトン、アルデヒド)、ヒドロキシル、カルボキシル(例:エステル、酸)またはエーテル基を含み得る。このタイプのオレフィンの例として、アリールアルコール、スチレン、塩化アリール、アリールメチルエーテル、アリールフェニルエーテル、メタクリル酸メチル、アクリル酸、アクリル酸メチル、スチルベンなどを挙げることができる。

【0012】オレフィンの量に対する過酸化水素の量は限定的ではないものの、オレフィンが1つのエチレン性不飽和基を含む場合は、オレフィン:過酸化水素のモル比を約100:1から1:10までとすることが最も適している。オレフィンのエチレン性不飽和基:過酸化水素のモル比は、より好ましくは1:2から10:1の範囲とする。

【0013】本方法のエポキシ化工程において触媒として有用なチタンシリカライトは、モレキュラーシーブ(分子ふるい)の格子骨格構造におけるケイ素原子の一部の代わりにチタンが用いられるゼオライト物質のクラスを含むものである。このような物質は当技術分野で公知である。

【0014】特に好適なチタンシリカライトには、“TS-1”(ZSM-5アルミノシリケートゼオライトに類似したMFIトポロジーを有する)、“TS-2”(ZSM-11アルミノシリケートゼオライトに類似したMELトポロジーを有する)および“TS-3”(ベルギー特許第1,001,038号に記載されている)と一般的に呼ばれているモレキュラーシーブのクラスが含まれる。また、ゼオライト β と同形の骨格構造を有するチタン含有モレキュラーシーブも使用のに適している。チタンシリカライトは格子骨格構造中にチタンとシリカ以外の非酸素元素を含まないことが好ましいが、少量のホウ素、鉄、アルミニウムなどが存在してもよい。

【0015】本発明の方法において使用するのに適したチタンシリカライト触媒は、一般に、次の実験式 $TxTi_{1-x}O_2 \cdot (1-x)SiO_2$ (式中、 x は0.0001~0.500である)に相当する組成を有するものである。より好ましくは、 x の値は0.01~0.125である。チタンシリカライトの格子骨格構造中のSi:Tiのモル比は有利には9.5:1~99:1である(最も好ましくは、9.5:1~60:1)。比較的チタンに富むシリカライトの使用も望ましいかもしれない。

【0016】用いる触媒の量は限定的なものではないが、特に短時間で目的のエポキシ化反応を実質的に成し遂げるように十分な量であるべきである。触媒の最適量は、触媒の活性、採用する反応器または反応システムのタイプ(すなわち、バッチ式か連続式)だけでなく反応

温度、オレフィンの反応性および濃度、過酸化水素の濃度、有機溶媒の種類および濃度を含めて、さまざまな要因に左右されるだろう。バッチ式またはスラリー反応では、例えば、触媒の量は一般にオレフィン1モルあたり0.001~10gである。固定床または充填床システムでは、触媒の最適量は固定床を通る反応物の流速に影響され、一般には、約0.05~2.0kg過酸化水素/kg触媒/時が利用される。液相反応混合物中のチタンの濃度は一般に約10~10,000ppmとなるだろう。

【0017】触媒は粉末、ペレット、微小球、押出材、一体形または他の適当な物理的形態で利用される。チタンシリカライトとともにバインダー(ゲル)または担体を使用することが有利でありうる。担持または結合された触媒は、当技術分野で知られた、一般的にゼオライト触媒にとって有効な方法により製造することができる。好ましくは、バインダーまたは担体は本質的に非酸性であり、過酸化水素の非選択的分解またはエポキシドの開環を触媒しないものである。

【0018】バインダーおよび担体の例としては、チタニア、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、シリカ-チタニア、シリカ-トリシア、シリカ-マグネシア、シリカ-ジロニア、シリカ-ベリリア、それにシリカと他の耐酸性酸化物との三元組成物が挙げられる。モンモリロナイト、カオリン、ベントナイト、ハロサイト、ディッカイト、ナクライト、アナキサイトなどのクレームも有用である。チタンシリカライト:バインダーまたは担体の比率は99:1~1:99の範囲でありうるが、好ましくは5:95~80:20である。

【0019】本発明の方法の決定的な特徴は非塩基性塩の存在にある。本方法のエポキシド選択率の改善が認められる正確な作用機序は不明であるが、非塩基性塩はエポキシドの開環のような望ましくない副反応を抑制するように有利な方法でチタンシリカライト触媒と相互作用すると考えられる。ある実施態様において、チタンシリカライトは非塩基性塩で予備(すなわち、エポキシ化の前に)処理される。1つの適当な予備処理法は、非塩基性塩用の適当な溶媒(例:水および/またはアルコール)に溶かした該塩の希釈溶液を用いて触媒のスラリーを調製し、チタンシリカライトの細孔の中に十分な非塩基性塩を取り込むのに有効な時間にとり20~100℃の温度で該スラリーを攪拌することを含むものである。その後、触媒は濾過、遠心分離、デカンテーションなどの適当な手段により該スラリーから分離し、所望により洗浄し、次に、場合により残留溶媒を乾かして除去する。他の予備処理法では、合成したままのチタンシリカライトに非塩基性塩の溶液を含ませ、その後焼成する。しかし、好ましい実施態様では、非塩基性塩がエポキシ化の間に触媒とは別個に反応ゾーンに導入される。例えば、非塩基性塩は過酸化水素供給原料(一般的に

は、水、アルコールおよび／またはケトンのような比較極性の溶媒をさらに含む）中にうまく溶解させることができる。連続法では、得られるエポキシ化の成果を最適にするために、反応ゾーンに入る供給原料中の非塩基性塩の濃度を希望どおりにまたは必要に応じて定期的に調整することができる。例えば、一定の塩濃度を用いること、断続的に塩を導入すること、あるいは時間経過とともに塩濃度を高めたり下げたりすることが有利であるかもしれない。

【0020】塩は、酸のプロトンが金属カチオンまたはその等価物（例： NH_4^+ ）で置き換えられるときに形成される化合物である。本発明の目的に適した塩としては、アニオンとカチオン（好ましくは、アンモニウム（ NH_4 ）、アルカリ金属（特にLi、Na、K）およびアルカリ土類金属から選ばれる）からなる非塩基性の物質が含まれる。好ましいアニオンには、ハライド（特にCl、Br）、ニトレート（ NO_3 ）、スルフェート（ SO_4 ）、リン-、ヒ素-、アンチモン-およびスズ-含有酸のアニオン、例えばホスフェート、アルセネートおよびスタネートが含まれるが、これらに限らない。得られる塩の性質が非塩基性であるという条件で、ホルメート、アセテート、ヒカーボネートなどの他のアニオンもカチオンの本性に応じて使用することができる。使用に適した非塩基性塩の例は、塩化リチウム、臭化リチウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、硝酸リチウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、酢酸リチウム、マグネシウム、カルシウム、バリウムおよびアンモニウム塩（およびカルボン酸、特に C_1 — C_{16} カルボン酸）の非塩基性塩）などである。非塩基性塩の混合物または組合せも有利に使用できる。好ましくは、非塩基性塩はエポキシ化反応混合物の液相（一般的には、過酸化水素と溶媒とオレフィンを含む）に可溶性のものである。本発明との関連において「非塩基性」とは、25℃の水に0.1Nの濃度（可能な最高濃度が0.1N未満である場合には、飽和濃度）で溶解したとき、8より低い（より好ましくは7.1より低い）が、好ましくは4より高いpHを有する溶液を与える物質を意味する。ある実施態様では、本質的に中性の塩が用いられる。

【0021】本発明の1つの実施態様において、リン-、アンチモン-、ヒ素-およびスズ-含有オキシ酸およびこのような元素の含水酸化物の非塩基性塩が利用される。かかるオキシ酸および含水酸化物は有機であっても無機であってもよく、例えばリン酸、亜リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、スズ酸、ヒ素酸、アンチモン酸などが含まれる。特定の例はリン酸二水素アンモニウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、ピロリン酸二水素ナトリウム、および（ニトリロトリス（メチレン））トリホスホン酸、アミノトリメチレンホスホン酸、（1-ヒドロキシエチレン）ジホスホン

酸、（エチレンジニトリロ）-テトラメチレンホスホン酸などのアルカリ金属またはアンモニウム塩、並びに類似のスズ、ヒ素およびアンチモン化合物である。

【0022】本発明の特に望ましい実施態様は、チタンシリカライトと併用したときエポキシ化選択率を高めるばかりでなく、第二級アルコールを酸化してエポキシ化に用いる過酸化水素を生成する際に過酸化水素の安定剤としても作用する非塩基性塩を選択することを含むものである。すなわち、非塩基性塩は第二級アルコールの酸化の間に導入され、その後オレフィンのエポキシ化工程へ過酸化水素流として送られる。リン含有オキシ酸の非塩基性塩（特に、鉄、銅、コバルト、クロムイオンなどの重金属イオンを封鎖する化合物）がこのような目的に特に有用である。

【0023】過酸化水素の転化率の望ましくない低下を避けるために、反応ゾーンに含まれる液相中の非塩基性塩の濃度は一般に0.02Mより低くすべきである。0.00001M以下では、エポキシ化選択率の増加がほとんど観察されないか、または全く観察されない、用いる非塩基性塩の最適濃度は、例えば非塩基性塩の化学的本性、温度、溶媒、空間速度などを含むさまざまな要因により変化するであろうが、通常の実験により簡単に決定することができる。一般的に言うと、液相エポキシ化反応混合物中の非塩基性塩のレベルは約1~1000ppmに維持することが望ましい。

【0024】エポキシ化反応温度は好ましくは0~100℃（より好ましくは40~80℃）であり、この温度は、過酸化水素の非選択的分解を最小限に抑えつ、かなり短時間のうちにオレフィンのエポキシドへの選択的転化を達成するのに十分であることがわかった。一般に、この反応は、適度な選択率と調和させて、可能な限り高い過酸化水素の転化率、好ましくは50%以上、より好ましくは90%以上、最も好ましくは99%以上を達成するように実施することが有利である。最適反応温度は、他の要因もあるが、とりわけ、触媒の濃度および活性、基質の反応性、反応物の濃度、用いる溶媒のタイプに影響されるだろう。前記の変動要因に応じて、反応または滞留時間は一般に約10分から48時間に達している。この反応は大気圧または高圧（一般的には、1~100気圧）で行うことが好ましい。概して、反応成分は液体混合物として維持することが望ましい。例えば、大気圧でエポキシ化温度より低い沸点を有するプロピレンのようなオレフィンを用いる場合は、液相中で所望濃度のプロピレンを維持するのに十分な過圧を用いることが好ましい。

【0025】本発明のエポキシ化法は、固定床、輸送床、攪拌スラリー反応器またはCSTR反応器のような適当なタイプの反応容器または装置を使ってバッチ式、連続式または半連続式で行うことができる。過酸化水素を用いて金属触媒によるエポキシ化を実施するための公

知の方法も概して使用に適している。こうして、反応物は一度に全部を合わせても、順次合わせてもよい。例えば、過酸化水素および/またはオレフィンを反応ゾーンに漸加的に加えることができる。

【0026】エポキシ化は反応物を溶解または分散させるために、そして温度制御を容易にするために、適当な溶媒の存在下で行うことができる。適当な溶媒としては、水、アルコール（特に、メタノールやイソプロパノールのような $C_1 - C_{10}$ 脂肪族アルコール）、ケトン（特に、アセトンのような $C_3 - C_{10}$ ケトン）およびこれらの溶媒の混合物が挙げられるが、これらに限らない。

【0027】希望する転化率にまでエポキシ化を実施した、分別蒸留、抽出蒸留、液-液抽出、結晶化などの任意の適当な技法を使ってエポキシド生成物を反応混合物から分離・回収する。逡巡のような適当な方法によりエポキシ化反応混合物から分離した後（例えば、スラリー反応器を利用する場合）、回収されたチタンシリカライト触媒は後続のエポキシ化反応において経済的に再利用することができる。こうした再利用に先立って、所望により、その触媒を非塩基性塩で再処理してもよい。触媒を固定床の形で配置する場合、エポキシ化反応ゾーンからストリーム（流れ）として取り出されたエポキシ化生成物は本質的に触媒を含まず、触媒はエポキシ化反応ゾーン内に保持される。同様に、未反応のオレフィンまたは過酸化水素は分離して再循環されるか、さもなくば廃棄される。エポキシドを連続的に製造する本方法の実施態様では、使用済み触媒の全部または一部を定期的にまたは常時再生して、最適活性および選択率を維持するようにすることが望ましい。適当な再生方法は公知であり、例えば焼成および溶媒処理が含まれる。また、再生には非塩基性塩による再処理または再含浸も含まれる。

【0028】先の記載から、当業者は、本発明の本質的特徴を容易に確認し、本発明の精神および範囲から逸脱することなく、さまざまな使用法、条件および態様へ本発明を適合させるべく本発明を変更および修飾することが可能である。

【0029】

【発明の実施の形態】

比較例1

分別を行ってアセトンを除いたイソプロパノール酸化生成物は、イソプロパノール（86 g）と50%過酸化水素水溶液（14 g）を一緒に混ぜることによりシミュレートされた。この酸化生成物はヨウ素滴定により6.87重量%の過酸化水素を含むことがわかった。プロピレンシリンダーに取り付けた浸漬チューブを含むヘッド、熱電対、圧力計、圧力解放弁を設置した120 mlのステンレス鋼バルブ反応器に酸化生成物（33 g；0.067モルの H_2O_2 ）と“TS-1”チタンシリ

カライト触媒（0.37 g）を入れた。プロピレン（32 mL；0.39モル）を加え、その後反応器を予め加熱した油浴の中に置いた。反応混合物を5℃で1時間保持した。反応器を水浴に移し、5℃でガス抜きを行った。反応生成物のヨウ素滴定を行い、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、次の結果が得られた。

【0030】

過酸化水素、転化率%	94
選択率（ H_2O_2 に基づく）、%	
プロピレンオキシド	74
アセトン	8
ソルボリシス生成物	18

【0031】実施例2

イソプロパノール酸化生成物は、イソプロパノール（43 g）とメタノール（43 g）と50%過酸化水素水溶液（14 g）を一緒に混ぜることによりシミュレートされた。この酸化生成物は6.75重量%の H_2O_2 を含んでいた。酸化生成物（33 g）、TS-1チタンシリカライト触媒（0.37 g）および塩化リチウム（0.029 g）を比較例1に記載したように反応させた。次の結果が得られた。

【0032】

過酸化水素、転化率%	99
選択率（ H_2O_2 に基づく）、%	
プロピレンオキシド	93
アセトン	1
ソルボリシス生成物	6

【0033】比較例3

塩化リチウムの代わりに酢酸リチウム二水和物（0.025 g）を使って実施例2を繰り返した。次の結果が得られた。

【0034】

過酸化水素、転化率%	99
選択率（ H_2O_2 に基づく）、%	
プロピレンオキシド	91
アセトン	2
ソルボリシス生成物	7

【0035】実施例2および比較例3は、塩化リチウムのような非塩基性塩が、予期に反して、チタンシリカライトエポキシ化触媒の選択率を増大させる上で、酢酸リチウム（米国特許第4,824,976号によって提案された塩基性物質の1つ）と同程度に有効であることを示している。

【0036】実施例4～6

0.37 gのTS-1チタンシリカライト触媒および異なる非塩基性塩を用いて、実施例2に記載したとおり追加のエポキシ化実験を行った。表示した濃度は酸化生成物中の非塩基性塩の濃度である。

【0037】

実施例番号

非塩基性塩 (ppm)
過酸化水素、転化率%
選択率 (H_2 O_2 に基づく)、%
プロピレンオキシド
アセトン
ソルポリシス生成物

【0038】上記の結果は、非塩基性アニオンを含む種々のアルカリ金属塩を低濃度で使用するとエポキシドに対する選択率が高まることを示している。

【0039】比較例7~9

本発明の方法で用いる非塩基性塩の代わりに米国特許第

比較例番号

塩基性物質 (ppm)
過酸化水素、転化率%
選択率 (H_2 O_2 に基づく)、%
プロピレンオキシド
アセトン
ソルポリシス生成物

【0041】実施例10~11

非塩基性塩として酢酸マグネシウムおよび酢酸アンモニウムを用いて実施例4~6を繰り返した。これらの塩は、比較例8で使用した塩基性の酢酸ナトリウムと対照的に、本質的に中性であるか、わずかに酸性であるという事実にもかかわらず、エポキシ化反応の匹敵する結果

実施例番号

非塩基性塩 (ppm)
過酸化水素、転化率%
選択率 (H_2 O_2 に基づく)、%
プロピレンオキシド
アセトン
ソルポリシス生成物

【0043】比較例12

分別を行ってアセトンを除き、メタノールで希釈したイソプロパノール酸化生成物は、イソプロパノール (43 g)、メタノール (43 g)、50% H_2 O_2 水溶液 (14 g)、酢酸 (0.60 g) およびギ酸 (0.15 g) を一緒に混ぜるによりシミュレートされた。この酸化生成物はヨウ素滴定により6.88重量%の H_2 O_2 を含んでいた。酸化生成物 (33 g; 0.065 molの H_2 O_2) と TS-1 チタンシリカライト触媒 (0.37 g) を比較例1に記載したように反応させ、次の結果を得た。

【0044】

過酸化水素、転化率% 99
選択率 (H_2 O_2 に基づく)、%
プロピレンオキシド 79
アセトン 2
ソルポリシス生成物 19

【0045】実施例13

4	5	6
Na_2SO_4 (114)	$LiNO_3$ (106)	$NaCl$ (87)
99	96	99

89	90	87
1	1	2
10	9	11

4, 824, 976号に記載される数種の塩基性物質を用いて実施例4~6を繰り返した。概して、プロピレンオキシドに対する選択率は、どの添加剤を用いても大体同じであった。

【0040】

7	8	9
Na_2HPO_4 (61)	$NaOAc$ (36)	$NaOH$ (740)
92	96	97

90	90	89
3	2	3
7	8	8

が得られた。この結果は、エポキシドの選択率を改善するには塩基性物質が必要であるとする米国特許第4, 824, 976号の教示に照らして予期せざるものであった。

【0042】

10	11
$Mg(OAc)_2$ (213)	NH_4OAc (82)
96	96

87	91
2	2
11	7

比較例12を繰り返したが、酸化生成物に硝酸リチウム (0.0038 g; 114 ppm) を加えた。

【0046】

過酸化水素、転化率% 99
選択率 (H_2 O_2 に基づく)、%
プロピレンオキシド 88
アセトン 2
ソルポリシス生成物 10

【0047】非塩基性塩の添加は、比較例12と比べてエポキシドの選択率を9ポイント増加させたが、触媒活性の低下は見られなかった。

【0048】実施例14~20

非塩基性塩としてリン酸二水素アンモニウムまたはナトリウムを用いて、一連のバッチ式プロピレンエポキシ化を実施した。反応器に加えた液体供給原料 (33 g) は、イソプロパノール82%、水15%、過酸化水素3%、酢酸0.2%およびギ酸0.025%を含んでいた。用いた触媒は粉末の形のTS-1チタンシリカライ

トであった。得られた結果を表1に示したが、この表から、プロピレンオキシドに対する選択率が、塩を添加していない対照実験（実施例14）と比べて、非塩基性塩が存在するときに有意に改善されることが確認できる。驚いたことに、リン酸塩がやや酸性であるという事実にも

かわらず、形成された開環副生成物の量は減少した。通常、エポキシドの開環は酸性物質の存在によって促進される。

【0049】

【表1】

実施例	14	15	16	17	18	19	20
非塩基性塩 (ppm)	なし -	(NH ₄)H ₂ PO ₄ 26	(NH ₄)H ₂ PO ₄ 61	(NH ₄)H ₂ PO ₄ 61	NaH ₂ PO ₄ 62	NaH ₂ PO ₄ 120	NaH ₂ PO ₄ 66
温度 ℃	60	60	60	60	58	58	66
H ₂ O ₂ 転化率 %	85	85	95	91	83	87	94
選択率 %							
プロピレンオキシド	83	90	91	93	91	90	92
アセトン	4.5	5.0	4.5	4.4	4.9	5.1	4.8
プロピレングリコール	4.5	1.4	0.7	0.7	0.7	0.5	0.9
プロピレングリコール イソプロピルエーテル	2.6	1.0	0.6	0.6	0.8	0.6	1.3
酸素	0	0.4	0.7	0.6	0.8	0.8	0.5